

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-220380

⑤ Int. Cl. 4

H 01 M 14/00
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

P-6728-5H
Z-6851-5F

⑬ 公開 平成1年(1989)9月4日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光電化学電池とその製造方法

⑯ 特 願 昭63-90153

⑰ 出 願 昭63(1988)4月12日

特許法第30条第1項適用 1987年10月14日に発行された「サーフェスサイエンス, 189/190巻(1987) 823-831」において発表

優先権主張 ⑱ 1988年2月12日 ⑲ スイス(CH) ⑳ 00505/88-3

㉑ 発 明 者 ミカエル グレーツェル
スイス国サン スルピセ, シュマン ドュ マルキサット 7アー

㉒ 発 明 者 ボール リスカ
㉓ 出 願 人 ゲブリューダー ズルツァー アクチエンゲゼルシャフト
スイス国ローザンヌ, シュマン デ・ボツソン 47
スイス国ウインターツール, ツルヘルストラーセ 9

㉔ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光電化学電池とその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 多結晶の金属酸化物半導体(12)を有し、かつその表面域に広範囲にわたり単分子発色剤層(13)を有する再生型光電化学電池(1)であつて、前記金属酸化物半導体(12)が、20より大きな、好ましくは150より大きな表面積係数を示すことを特徴とする前記の光電化学電池(1)。

(2) 金属酸化物半導体(12)が遷移金属の、または第4、第5または第6亜族の元素の、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの酸化物、あるいは亜鉛、鉄、ニッケルまたは銀の酸化物、ペロブスカイト、特に SrTiO_3 、 CaTiO_3 、これらの金属のペロブスカイト、および/または数種のこれら

の金属の複合酸化物および/または酸化物混合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の光電化学電池(1)。

(3) 発色剤層(13)が遷移金属錯体より形成されることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光電化学電池(1)。

(4) 発色剤(13)が、ルテニウム-トリス(RuL_3)、ルテニウム-ビス(RuL_2)、オスニウム-トリス(OsL_3)、オスニウム-ビス(OsL_2)型の遷移金属錯体、または $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 型のルテニウム-シス-ジアクア-ビビリジル錯体、例えば、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2,2'-ビビリツル-4,4'-ツルカボキシラート)であることを特徴とする、特許請求の範囲第3項に記載の光電化学電池(1)。

(5) 発色剤層(13)が金属または非金属のフタロシアニンまたはポルフィリンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光電化学電池(1)。

(6) 発色剤(13)の配位子がカルボン酸配位子であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項より第5項までのいずれかに記載の光電化学電池(1)。

(7) 再生的に電荷輸送にあずかっている電解質(14)がヨウ化物、臭化物、ヒドロキノンまたはそれらの数種を含むことを特徴とする、特許請求の範囲第1項より第6項までのいずれかに記載の光電化学電池(1)。

(8) 金属アルコラートの加水分解工程において雰囲気百分率相対湿度が30%より80%までの範囲にある、特許請求の範囲第1項より第7項までのいずれかに記載の光電化学電池(1)のための多結晶金属酸化物半導体層(12)をゾル-ゲル法により製造する方法。

(9) 金属アルコラートの加水分解工程において雰囲気百分率相対湿度が±5%以内に、好ましくは少なくとも±1%以内に一定に保たれる、特許請求の範囲第1項より第8項までのいずれかに記載の光電化学電池(1)のための多結晶金属酸

化物半導体層(12)をゾル-ゲル法により製造する方法。

(10) 雰囲気百分率が48%±2%、好ましくは48%±1%、の範囲内に一定に保たれる、特許請求の範囲第9項に記載の光電化学電池(1)のための酸化チタン(TiO_2)の多結晶層(12)を製造する方法。

(11) 光(10)から電気エネルギーを発生させるための、特許請求の範囲第1項より第7項までのいずれかに記載の光電化学電池(1)の、および/または特許請求の範囲第8項より第10項までのいずれかに記載の方法により調整された、光電池(1)内の多結晶半導体層(12)の使用。

(12) 太陽電池としての、特許請求の範囲第11項に記載の光電化学電池(1)の使用。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、多結晶の金属酸化物半導体を有し、かつその表面域に広範囲にわたり単分子発色剤層を有する再生型光電化学電池、その種の電池のための多結晶金属酸化物半導体を製造する方法およびそれらの電池の使用に関する。

半導体/電解質の界面が、半導体/金属の界面のショットキー形障壁に類似の光電化学特性を示すことは知られている。半導体自身の電荷キャリアがそこで光により励起される、エネルギー帯と価電子帯の間の僅かの隙を有する半導体(例えば、ケイ素、ヒ化ガリウム、碲化カドミウム)は光照射の下で使用の際に電解質により光腐食的に分解される。

安定な金属酸化物半導体を有する再生型光電化学電池は光、特に日光による照射の際に悪い収量を示す。それは価電子帯と伝導帯の間の空隙が比較的大きいからである(3 eV・400 nm)。光吸収は金属酸化物半導体において紫色部と紫外部の光に制限されている。この金属酸化物半導体は広範に光透過性であるが、光照射の際に電解質を使用しても化学的に安定でありかつ低抵抗性があつた。

可視光に対する、したがってまた日光に対する感度、すなわち光電化学収量は、半導体の表面に

いわゆる発色剤(また増感剤あるいは染料とも呼ばれる)を電荷キャリアーとして化学的に付加または沈着(化学吸着)させることにより向上させることができる。光吸収と電荷キャリアー分離の両機能はこれらの光電化学系において区別される。光吸収は表面域内の発色剤により引き受けられ、そして電荷キャリアーの分離は半導体/発色剤の境界面において行われる。

しかしまた平滑な表面を有する金属酸化物半導体のこの種の電気化学系においては吸収スペクトルの極大における収量(入射する光子エネルギーの百分率での発生電気エネルギー)は通常僅少数パーセントの範囲(例えば、0.1%~0.2%の範囲)にあるに過ぎない。

本発明の課題は、その多結晶金属酸化物半導体が腐食せずかつ光スペクトル、特に日光のスペクトルの領域で改良された電気エネルギー収量を示す、長持ちする再生型光電化学電池を造ることである。本発明の他の一つの課題は、この種の光電化学電池のための金属酸化物半導体の製造方法を

開発することである。本発明はさらに、本発明による光電化学電池の使用もしくは本発明の方法に従って製造された電池の使用に関する。

本発明によるものは、金属酸化物半導体が20より大きな、好ましくは150より大きな表面粗さ係数を示すことを特徴とするような再生型光電化学電池である。表面粗さ係数は、ある物体のこの表面の、われわれの場合には金属酸化物半導体の光電化学的に活性な表面の、射影平面に対する実際の/有効な表面の比率として定義される。従属する特許請求の範囲第2～6項は、光電化学電池の特に有利な実施態様および実施態様の群に関する。

ゾル-ゲル法(例えば、Stalder and Augustynski、J. Electrochem. Soc. 1979、126、2007に詳細に記載されている)による多結晶金属酸化物半導体層の製造方法では、金属アルコラートの加水分解工程において雰囲気の百分率相対湿度が30%から80%までの範囲にあることができ、かつ±5%以内に、好ましくは

いろいろな発色剤が異なつたスペクトル感度を有する。発色剤の選択は従って取量をできるだけ大きくするように光線の光のスペクトル構造に適応してなすことができる。

金属酸化物半導体として特に遷移金属の酸化物、例えば、(元素の周期表の)第3主族と第4、第5および第6亜族の元素、すなわちチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの酸化物、なおまた亜鉛、鉄、ニッケルまたは錫の酸化物、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 のようなペロブスカイト、または第2および第3主族の他の金属の酸化物、あるいはこれらの金属の複合酸化物または酸化物混合物、が適当である。しかしまた半導体特性および価電子帯と伝導帯との間に大きなエネルギー間隔(帯空隙)を有する他の各伝導性金属酸化物も使用することができる。

発色剤、すなわち増感剤、として適当なものは、

±1%以内に一定に保たれるが、それにより本発明に従う光電化学電池において特に高い電気化学的収量が得られる金属酸化物半導体層を生ずる。特に48%の領域の相対湿度において製造されるような酸化チタン層により12%の単色効率を得ることができる。その効率は入射する光エネルギーの百分率において最高点の達成を意味する。

多結晶構造を有する粗い表面は、発色剤の単分子表面層のために表面粗さ係数だけ、より大きな面を提供する。それにより一定の大きさの面に入射する光を著しく高い収量で電気エネルギーに変換することが達成される。金属酸化物半導体は入射光線に対して透過性と見なすことができる。しかし光は表面上で一部反射され、また一部分は間接する層に到達する。金属酸化物半導体内に侵入する光および単分子発色剤層によつて吸収されずかつ変換されない光は一部直接にそして他の一部は間接に、表面上で全反射の後に出口側で発色剤分子に当たり、それにより著しく高い光収量を得ることに成功する。

例えば、ルテニウムとオスミウムの金属(L_3)、金属(L_2)型の遷移金属錯体(例えば、ルテニウム-トリス(2, 2'-ビスピリジル-4, 4'-ジカルボキシラート)、ルテニウム-シス-ジアクア-ビスピリジル錯体、例えば、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2, 2'-ビスピリジル-4, 4'-ジカルボキシラート)、ならびにボルフィリン(例えば、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ボルフィン)、およびシアニド(例えば、鉄-ヘキサシアニド錯体)、そしてフタロシアニンである。

発色剤は酸化物半導体の表面域に化学吸着されるか、単に吸着されるか、さもなくば固く堆積されていることができる。好ましい結果は、例えば、エステル配位子の代わりにカルボン酸配位子により金属酸化物半導体の表面に結合されている発色剤により得られた。

このような光電化学電池用の電解質として適当なものはヨウ化物、臭化物またはヒドロキノンもしくはその他のレドックス系である。これらの電

界質はその酸化還元電位に基づいて電荷輸送のための純然たる中継物質の役をつとめる。例えば、 1M の HClO_4 を含むそのようなレドックス系の 10^{-2}M 溶液は電荷輸送を促進する電解質として適当である。

チタン基材上に高い表面粗さ係数を有する酸化チタン膜(TiO_2)を造る例に基づいて次にゾル-ゲル法を説明する。

純度約99.5%の純チタンから成るチタン基材を初めに約18%の濃硫酸中で約30分間汚れ落しする。チタンエトキシド溶液を例えば、10%の非常に純粋なエタノール(puriss.)中に21ミリモルの TiCl_4 を溶解することにより得ることができる。この溶液を次に非常に純粋なメタノール(puriss.)により希釈して約25~50%の範囲のチタン濃度にする。前記チタン基材の上にこの溶液の1滴を加えて、チタンアルコキシドを室温で湿度 $48 \pm 1\%$ において約30分間に加水分解させる。その後、加水分解された膜を有する基材を約15分間約450℃に加熱

する。この工程を数回繰返す。10~15回反復の後、 TiO_2 膜は約20 μ の厚さに達した。それからその膜を有する基材を約500℃において約30分間準アルゴン雰囲気(例えば、99.997%)の中で加熱する。かくして調製された TiO_2 膜は200の領域に表面粗さ係数を有する。このような金属酸化物半導体膜(他の金属のものも)は他の基材の上に類似の方法によつて調製されることができる。

発色剤(例えば、 RuL_3^{4-})の塗布は酸化物膜を有する基材を $2 \times 10^{-4}\text{M}$ RuL_3^{4-} 水溶液(約3.5のpH値を示す)の中に約1時間浸漬することにより行われる(pH値は希釈された HCl に適合する)。他の発色剤も類似の方法により酸化チタンまたはその他の金属酸化物半導体の上に塗布される。

本発明についてその他の詳細は図面から明らかになる。第1図に描かれた光電池1の断面は、一定の縮尺によらないが、金属組体11を示し、その組体上に例えば酸化チタンから成る金属酸化物

半導体層12が例えば200の表面粗さ係数と約20 μ の厚をもつて塗布されている。例えば RuL_3^{4-} から成る増感剤または発色剤(染料)の単分子層13は電解質層14に隣接しており、そしてその電解質層は例えば伝導性ガラスまたは合成樹脂から成る電極15と他の側で隣接している。電池1は上下にそれぞれ絶縁層16または17によつて密閉されている。伝導層15と絶縁層16は、電気エネルギーに変換される光10に対して透過性であつて、光が発色剤に到達するようでなければならない。ここに示されていないが、この種の電池1の横側の封止は電気絶縁材料(例えば、合成樹脂またはガラス)より成る枠であることができる。

第2図は、大きな表面粗さ係数を有する金属酸化物半導体層212を、その表面域に配列された発色剤分子213の単分子層と共に略図に強く拡大して示している。この単分子層は吸着された、化学吸着された発色剤分子213から成ることができる。金属酸化物半導体の中へ初めにまた原子

または分子がドーピングされて、そしてその回りに発色剤分子が配列されることもあり得る。

第3図は、金属酸化物半導体として TiO_2 をそして発色剤として RuL_3^{4-} を有する光電化学電池の光電的に発生された電流を入射光束に因して百分率で、いろいろな波長につきまたいろいろな電解質について描いた2種の線図を示す。縦軸に光電流効率が百分率で、横軸に入射光の波長がnmで表されている。ベース電解質としては HClO_4 水溶液(10^{-3}M (モルの))が電子供与体として使用された。曲線31に基づく一連の測定においては、 RuL_3^{4-} により被覆した TiO_2 と、追加の電解質として1MのKIが使用された。曲線32の一連の測定においては、 RuL_3^{4-} により被覆した TiO_2 と、追加の電解質として0.1MのNaBrが使用された。比較のため曲線33の一連の測定は発色剤を含まない TiO_2 において示され、そして追加の電解質として10 μM のヒドロキノンが使用された。

第4図は最後に、光陽極として RuL_3^{4-} で被

被覆された TiO_2 の金属酸化物半導体と白金の反対電極を有する再生型光電化学電池の光電流-電圧曲線40(特性曲線)を示す。縦軸上に電池の電流がミリアンペアで、また横軸に電圧がボルトで表されている。電池の面積は 4cm^2 である。電池の上に入射する光は $1.58\text{W}/\text{m}^2$ の比表面出力を有する。それ故この電池は 0.632mW の光によつて照射される。電解質は 10^{-3}M HClO_4 、 1M LiBr および 10^{-3}M Br_2 を含有する。電流を生じさせる光の波長は 460nm である。いわゆる占積率41(2本の細い線の辺で囲まれた長方形の面積により表わされている)は 0.74 になり、そして単結晶ケイ素による電池の領域内にある。(電池の占積率-最大出力/(短絡電流×回路電圧))。この電池の単色光の効率 η は 12% であり、(最高点における出力 $\times 100$)/(入射光エネルギー)として定義される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の金属酸化物半導体層を有し、

かつその表面が発色剤で被覆されている、光電化学電池の構造を略図で示す。

第2図は、発色剤単分子層を有する金属酸化物半導体の断面を略図で示す。

第3図は、発色剤として RuL_3^{4-} を有する酸化チタンについて、およびいろいろの電解質を使用した際の光の波長に依存する光電流を入射光束の百分率で表わしている。

第4図は、 RuL_3^{4-} で被覆された酸化チタンを有する光電化学電池の、波長 470nm の入射光に対する光電流-電圧特性曲線を示す。

- 1…光電池
- 10…光
- 11…金属担体
- 12…金属酸化物半導体層
- 13…発色剤層
- 14…電解質層
- 15…電極
- 16…絶縁層
- 17…絶縁層

- 212…金属酸化物半導体層
- 213…発色剤分子
- 41…占積率

代理人 浅 村 昭

Fig.1

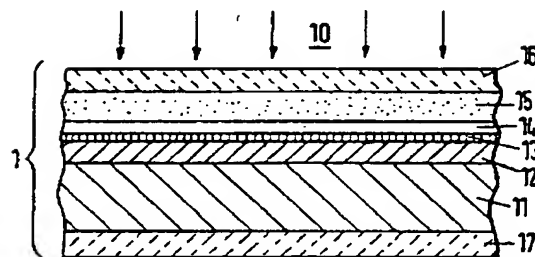


Fig.2

